

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

ELECTROLESS GOLD PLATING SOLUTION AND METHOD FOR ELECTROLESS PLATING GOLD

Patent number: JP2003013248

Also published as:

Publication date: 2003-01-15

 EP1273678 (A1)

Inventor: SUDA KAZUYUKI; OTA YASUO; TAKIZAWA YASUSHI

 US2003096064 (A1)

Applicant: LEARONAL JAPAN INC

Classification:

- **international:** C23C18/42

- **european:**

Application number: JP20010201333 20010702

Priority number(s):

Abstract of JP2003013248

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an electroless gold plating solution, which little erodes an underlying metal, and provides improved adhesiveness to the underlying metal and consequent strong soldering strength, and to provide a method for electroless plating gold.

SOLUTION: The electroless gold plating solution includes (a) a water-soluble gold compound, (b) a complexing agent (for example, organic phosphonic acid such as aminotrimethylene phosphonic acid), which stabilizes gold ions in the plating solution, but substantially does not dissolve nickel, cobalt or palladium of the underlying metal, into the plating solution, and (c) polyethylenimine. The plating method is characterized by employing the above solution.



Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2003-13248

(P2003-13248A)

(43)公開日 平成15年1月15日 (2003.1.15)

(51)Int.Cl.⁷

C 23 C 18/42

識別記号

F I

C 23 C 18/42

マーク〇(参考)

4 K 0 2 2

審査請求 未請求 請求項の数11 O.L (全 9 頁)

(21)出願番号 特願2001-201333(P2001-201333)

(22)出願日 平成13年7月2日 (2001.7.2)

(71)出願人 591138566

日本リーロナール株式会社

東京都千代田区三番町6番地3

(72)発明者 須田 和幸

埼玉県さいたま市吉野町2丁目269番地4

日本リーロナール株式会社技術研究所内

(72)発明者 太田 康夫

埼玉県さいたま市吉野町2丁目269番地4

日本リーロナール株式会社技術研究所内

(74)代理人 100073139

弁理士 千田 稔 (外2名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 無電解金めっき液および無電解金めっき方法

(57)【要約】 (修正有)

【課題】下地金属の浸食が少なく、下地金属との密着性が向上し、強いはんだ付け強度が得られる無電解金めっき液および無電解金めっき方法を提供する。

【解決手段】 (イ)水溶性金化合物、(ロ)めっき液中で金イオンを安定化させるが、下地金属のニッケル、コバルト、またはパラジウムを実質的にめっき液中に溶解させない錯化剤(例えばアミノトリメチレンホスホン酸などの有機ホスホン酸)、および(ハ)ポリエチレンイミンを含む無電解金めっき液を用いる。



めっき方法に関する。更に詳述すると、本発明は、被めっき物に金めっきを行なう際に生じる下地金属のエッチング又は浸食が非常に少ないため、密着性の良好な金めっき被膜を得ることができ、また得られた金めっき被膜にはんだ付けを行なった際に、強いはんだ付け強度が得られる、無電解金めっき液及び無電解金めっき方法に関する。

【0002】

【従来の技術】従来より、金めっきは、金の電気伝導性、はんだ付け性、熱圧着による接続等の物理的性質及び耐酸化性、耐薬品性の点からプリント配線板、セラミックICパッケージ、ITO基板、ICカード等の電子工業部品の表面に適応されている。これら電子工業部品の多くは、電気的に孤立した部位に金めっきを行なう必要があるため、電気金めっきの使用は適当ではなく、無電解金めっきを用いねばならない。従来の技術としては、ニッケル等の下地金属の溶解に伴って金が析出する置換金めっき液と、金に触媒活性を有する還元剤の作用により金が析出する自己触媒型無電解金めっき液が広く知られており、この2種類が現在広く使用されている代表的な無電解金めっき液である。

【0003】置換金めっきの場合、金が下地金属と置換して析出するものであるから、金の析出に伴って、下地金属が溶解（エッチング又は浸食）される。従来の置換金めっき液では置換反応速度が制御されていないため、反応開始直後で特に置換反応速度が速い。この反応開始直後における速い置換反応速度のために、置換金被膜の欠陥部分が多量に形成され、これにより、欠陥部分が連続したり、集中したりして、金被膜の欠陥の下に存在する下地金属が、被めっき物の深さ方向又は水平方向に大きく、過剰にエッチング又は浸食されることとなる。従って、このような置換金めっき液で金めっきを行なった場合、下地金属の結晶粒界等構造の弱い箇所が優先して溶解（エッチング又は浸食）される。この結果、従来の置換金めっき液を使用した場合には、金めっき被膜形成後の下地金属には、下地金属の粒界に沿って深いクレバス状のエッチング又は浸食が生じることが知られている。

【0004】例えば、公知の無電解ニッケルめっき浴、および置換金めっき浴を使用して、一般的な無電解ニッケル・金めっきの仕様である、厚さ5μmの無電解ニッケルめっき被膜上に、厚さ0.05～0.1μmの置換金めっきを行なった場合、この断面を走査型電子顕微鏡を用いて観察すると、金めっき液は無電解ニッケル被膜の析出粒子の粒界部分を選択的に強く攻撃し、析出粒子の粒界部分で浸食が深く進行し、金めっき被膜の下に空洞を形成することが確認される。析出する金の膜厚は0.1μm以下と薄いにもかかわらず、浸食の深さは3～5μmと深く、この様な置換金めっき後の無電解ニッケル被膜の脆弱化及び金被膜との密着性不足により、特

【特許請求の範囲】

【請求項1】 金属を表面に有する被めっき物上に、無電解金めっきをするための無電解金めっき液であって、該無電解金めっき液の成分として、(イ)水溶性金化合物、(ロ)めっき液中で金イオンを安定化させるが、ニッケル、コバルト、またはパラジウムを実質的にめっき液中に溶解させない錯化剤、および(ハ)ポリエチレンイミンを含む前記無電解金めっき液。

【請求項2】 ニッケル、コバルトもしくはパラジウム金属、またはニッケル、コバルトおよびパラジウムからなる群から選択される元素の少なくとも1種を含有する合金を表面に有する被めっき物上に、無電解金めっきをするための無電解金めっき液であって、該無電解金めっき液の成分として、(イ)水溶性金化合物、(ロ)めっき液中で金イオンを安定化させるが、ニッケル、コバルト、またはパラジウムを実質的にめっき液中に溶解させない錯化剤、および(ハ)ポリエチレンイミンを含む前記無電解金めっき液。

【請求項3】 ポリエチレンイミンの重量平均分子量が300～100000である請求項1または2記載の無電解金めっき液。

【請求項4】 ポリエチレンイミンが、無電解金めっき液中に、0.01～100g/Lの量で存在する、請求項1～3のいずれか1項記載の無電解金めっき液。

【請求項5】 錯化剤が、分子内にホスホン酸基またはその塩を複数有する、有機ホスホン酸またはその塩である、請求項1～4のいずれか1項記載の無電解金めっき液。

【請求項6】 錯化剤が、無電解金めっき液中に、0.005～0.5モル/Lの量で存在する、請求項1～5のいずれか1項記載の無電解金めっき液。

【請求項7】 無電解金めっき液が、pH安定剤、光沢剤、潤滑剤および還元剤からなる群から選択される添加剤の少なくとも1種をさらに含む、請求項1～6のいずれか1項記載の無電解金めっき液。

【請求項8】 無電解金めっき液が置換金めっき液または自己触媒型無電解金めっき液である、請求項1～7のいずれか1項記載の無電解金めっき液。

【請求項9】 請求項1～8のいずれか1項記載の無電解金めっき液を使用する無電解金めっき方法。

【請求項10】 無電解金めっき方法が、置換金めっき方法または自己触媒型無電解金めっき方法である、請求項9記載の無電解金めっき方法。

【請求項11】 請求項9または10記載の方法により製造された複合材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、プリント配線基板、ITO基板等の電子工業部品に金めっき被膜を形成する場合に使用される無電解金めっき液及び無電解金

3
にはんだ付けに耐え得ない、実用性のないものとなる。
【0005】一方、自己触媒型無電解金めっき液の場合においても、めっき液に被めっき物を浸漬させた直後、下地金属と金との置換反応によって金が析出し、その後、析出した金を触媒とする還元剤の作用が開始して金が析出するという2段階反応であるため、金めっき液による下地金属のエッチング又は浸食を完全に防止することは出来ない。この様な密着性の不充分なめっき被膜は、耐久試験において剥離を生じたり、はんだ付けを行なった際に充分なはんだ付け強度が確保できず、はんだ付け強度試験において下地金属が露出するようなはんだ付け不良を生じ易い。また、近年マイクロプロセッサ用パッケージとして普及しつつある、プリント配線板技術を用いて製造されるボールグリッドアレイ型半導体パッケージでは、電気的に独立したパターン上にはんだ付け性向上を目的とした金めっきを行なう必要があるが、従来の技術による無電解金めっきでは、はんだ付け強度不足による不良品発生が大きな問題になっている。そのため、従来よりはんだ付け性を向上させる目的の金めっきは、電気めっき法により行なわれているのが現状である。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、下地金属に対する浸食がなく、下地金属との密着性の向上した金めっき層を形成することのできる、無電解金めっき液を提供することを目的とする。また、本発明は、下地金属に対する密着性の向上した金めっき層を形成することのできる、無電解金めっき方法を提供することを目的とする。

【0007】

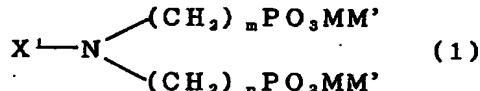
【問題点を解決するための手段】本発明者らは、上記課題を達成するために鋭意検討した結果、特定の成分を組み合わせて含有する無電解金めっき液を使用することにより、上記目的が達成できることを見いだし、本発明に到達したものである。即ち、本発明は、金属を表面に有する被めっき物上に、無電解金めっきをするための無電解金めっき液であって、該無電解金めっき液の成分として、(イ)水溶性金化合物、(ロ)めっき液中で金イオンを安定化させるが、ニッケル、コバルト、またはパラジウムを実質的にめっき液中に溶解させない錯化剤、および(ハ)ポリエチレンイミンを含む前記無電解金めっき液に関し、さらに、前記無電解金めっき液を用いた無電解金めっき方法にも関する。

【0008】

【発明の実施の形態】以下、本発明について詳細に説明する。本発明で使用される水溶性金化合物は、水溶性であり、めっき液中に金イオンを提供することができるものであればよく、従来より、金めっきに使用されている化合物から特に制限なく、各種の化合物を使用することができる。このような水溶性金化合物としては、例え

ば、ジシアノ金(I)酸ナトリウム、ジシアノ金(I)酸アンモニウム等のジシアノ金(I)酸塩；テトラシアノ金(III)酸カリウム、テトラシアノ金(III)酸ナトリウム、テトラシアノ金(III)酸アンモニウム等のテトラシアノ金(III)酸塩；シアン化金(I)、シアン化金(III)；ジクロロ金(I)酸塩；テトラクロロ金(III)酸、テトラクロロ金(III)酸ナトリウム等のテトラクロロ金(III)酸化合物；亜硫酸金アンモニウム、亜硫酸金カリウム、亜硫酸金ナトリウム等の亜硫酸金塩；酸化金、水酸化金及びこれらのアルカリ金属塩等が挙げられるがこれらに限定されない。好ましくは、水溶性金化合物はジシアノ金(I)酸カリウム、テトラシアノ金(III)酸カリウム、亜硫酸金アンモニウム、亜硫酸金カリウム、亜硫酸金ナトリウムである。水溶性金化合物は、一種類のみを使用しても二種類以上を混合してもよい。本発明の無電解金めっき液は、これら水溶性金化合物を金イオンとして、例えば、0.1～10g/L好ましくは1～5g/L含有することが適當である。この濃度が0.1g/L未満であるとめっき反応が遅いか又は起こり難く、一方、10g/Lを越えて多く配合してもそれに見合う効果の著しい向上は少なく、また、経済的ではない。
【0009】本発明で使用される錯化剤は、めっき液中に金イオンを安定に保持するが、ニッケル、コバルト又はパラジウムをめっき液中に実質的に溶解しないものである。このような錯化剤としては、例えば、分子内にホスホン酸基又はその塩を複数有する有機ホスホン酸又はその塩が挙げられるがこれに限定されるものではない。
30 ホスホン酸基又はその塩は、例えば、以下の構造で示される基が好適である。
$$-\text{PO}_3\text{MM}'$$

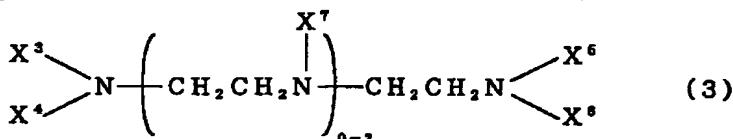
ここで、上記式中、M及びM'は、同一でも異なってもよく、水素原子、ナトリウムや、カリウム、アンモニウム(NH₄)からなる群から選択される。1分子中のホスホン酸基又はその塩の数は、例えば、2個以上、好ましくは2～5個が好適である。
【0010】本発明で使用される錯化剤としては、好ましくは、以下の構造(1)～(3)を有する化合物が挙げられる。
40 【0011】
【化1】



【0012】式中、X¹はカルボキシル基、カルボキシル基の塩(-COOM)、ホスホン酸基、およびホスホン酸基の塩(-PO₃MM')からなる群から選択される基で置換されたC₁～5のアルキル基；水素原子；C₁～5のアルキル基；アリール基；アリールアルキル

基；アミノ基；または水酸基である。また、M及びM'は、上記定義の通りである。さらにm及びnは、それぞれ0又は1～5の整数である。ここでC₁～5のアルキル基は、直鎖又は分岐鎖を有してもよく、このようなアルキル基としては、例えば、メチル基や、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基等が挙げられる。アリール基としては、例えば、フェニル基やナフチル基等が挙げられる。アミノ基としては窒素原子に、水素原子および／または上記のようなアルキル基が結合したアミノ基が挙げられる。

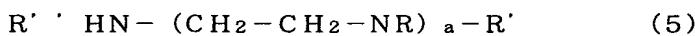
【0013】



【0016】式中X³～X⁷は、上記X¹と同様である。但しX³～X⁷の少なくとも2個は、ホスホン酸基又はその塩(-PO₃MM')である。またM及びM'は上記の通りである。上記錯化剤としては、具体的には、例えば、アミノトリメチレンホスホン酸や、1-ヒドロキシエチリデン-1、1-ジホスホン酸、エチレンジアミンテトラメチレンホスホン酸、ジエチレントリアミンペントメチレンホスホン酸等、又はそれらのナトリウム塩、カリウム塩、アンモニウム塩等が好適に挙げられる。本発明で使用される錯化剤は、一種類のみを使用しても二種類以上を混合して使用してもよい。

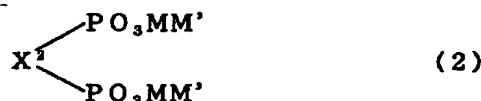
【0017】本発明で使用される錯化剤は、例えば、0.005～0.5モル/L、好ましくは0.02～0.2モル/Lの範囲で使用することが適当である。特に錯化剤は、本発明のめっき液に含有される金イオンに対して等モル以上の量で含有するのが好適である。錯化剤濃度が0.005モル/L未満またはめっき液中の金イオンのモル数未満であると、錯化剤が金イオンを安定して保持出来ず、金の沈澱をめっき液中に生じ易い。錯化剤の濃度が0.5モル/Lを越えると、それに見合う効果の向上はそれほど期待出来ないので、経済的面から好ましくない。

【0018】本発明の無電解金めっき液には、さらに、ポリエチレンイミンが含有される。理論に拘束されるのは望むものではないが、無電解金めっき液においてポリエチレンイミンは、めっき液に浸漬された金属を表面に



〔式中、Rは水素原子、または上記繰り返し単位(4)の1以上から構成される基であり；R'およびR'は、独立して水素原子または水酸基、好ましくは水素原子であり；aは4以上の整数であり、好ましくは6以上である。〕で表される。本発明のポリエチレンイミンは、上記繰り返し単位(4)が直線状に連結した直鎖状

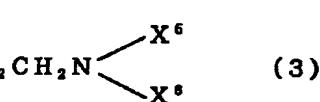
【化2】



【0014】式中X²は-CH₂-、-CH(OH)-、-C(CH₃)(OH)-、-CH(COOM)-、又は-C(CH₃)(COOM)-であり、M及びM'は、上記定義の通りである。

【0015】

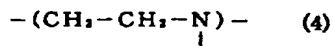
【化3】



有する被めっき物の表面に吸着し、置換反応速度を遅くすることにより、金析出抑制剤として機能するものと考えられる。本発明においては、無電解金めっき液にポリエチレンイミンを添加することによって、被めっき物の表面に存在する金属元素とめっき液中の金イオンとの置換反応の開始直後における、該置換反応速度を遅くすることができ、その結果、下地金属上に形成される置換金被膜の欠陥部分（又は穴）を微小なまま、均一に分散させることができとなり、これによって、下地金属の過剰なエッチング又は浸食を最小にし、特に、被めっき物の表面に対して、深さ方向又は水平方向へ下地金属のエッチング又は浸食が拡大するのを防止することが可能となり、下地金属被膜に対する密着性が非常に優れた金めっき被膜を形成させることができる。

【0019】本発明で使用されるポリエチレンイミンは、

【化4】



の構造のみを繰り返し単位として有し、かつ上記繰り返し単位を4個以上、好ましくは6個以上含む化合物であり、該化合物中の窒素原子は第1級アミン、第2級アミンまたは第3級アミンとして存在し、末端にヒドロキシル基を有していても良い化合物である。

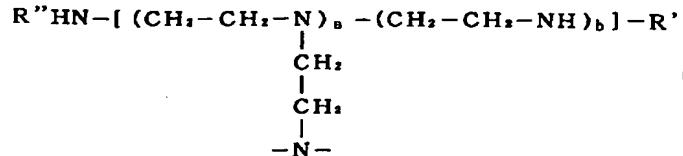
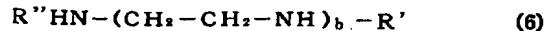
【0020】具体的には、ポリヒドロキシルアミンは、式(5)：



構造を呈する分子であっても良いし、上記繰り返し単位(4)が分岐構造を呈するように連結した分子であっても良い。直鎖構造または分岐鎖構造を呈するポリエチレンイミンの例として、それぞれ、式(6)および(7)が挙げられる。

【0021】

【化5】



〔式中、R' およびR'' は上述の通りであり、a およびbは分子中の繰り返し単位を4以上、好ましくは6以上にするような整数である。〕

式(7)において、窒素原子の結合相手が示されていないが、結合相手は、繰り返し単位(4)、水素またはヒドロキシル基から任意に選択される。また、式(7)においては、分岐を有する繰り返し単位と、分岐を有しない繰り返し単位は任意に、ランダムに連結可能である。

【0022】ポリエチレンイミンが分岐構造を呈する場合には、前記繰り返し単位(4)が複数個連結されたポリエチレンイミンにおける、鎖の末端から任意の位置の、任意の数の繰り返し単位において、任意の長さおよび分岐状態の分岐鎖(式(5)においてRで表される)が、窒素原子と結合して存在する。この分岐部分の結合様式は、上記繰り返し単位(4)における結合可能な炭素原子(上記繰り返し単位において窒素原子と結合していない炭素原子)が他の繰り返し単位の窒素原子(式(5)においてRが結合している窒素原子)に結合するものである。ポリエチレンイミンにおける該分岐鎖(式(5)においてRで表される)も、上記繰り返し単位(4)を有する鎖であり、任意の数の繰り返し単位が連結したものであり、連結の態様は直鎖または分岐のいずれの構造を呈するものであっても良い。式(5)においては、R' およびR'' は、独立して水素原子または水酸基であるが、これは、ポリエチレンイミンの末端がアミノ基またはヒドロキシアミノ基であることを意味するものである。また、本発明のポリエチレンイミンにおいては、上述したような分岐鎖もアミノ基またはヒドロキシアミノ基である。好ましくは、ポリエチレンイミンの末端はアミノ基である。

【0023】本発明で使用されるポリエチレンイミンの分子量は、例えば300~100000、好ましくは1000~20000が適当である。分子量が300未満であると置換金めっき被膜の欠陥部分(穴)の下に存在する下地金属の結晶粒界部分を金めっき液が選択的に攻撃し、深さ方向又は表面方向に広範にエッチング又は浸食をする。一方、この分子量が100000を越える場合には溶解性が低下する。本発明で使用される、ポリエチレンイミンは、一種類のみを使用しても、異なる分子量、分岐構造等を有する二種類以上を混合してもよい。本発明の無電解金めっき液は、ポリエチレンイミンを0.01~100g/L、好ましくは0.1~50g/L

L含有する。ポリエチレンイミンが0.01g/L未満であると、置換金めっき被膜の欠陥部分(穴)の下に存在する下地金属の結晶粒界部分を金めっき液が選択的に攻撃し、深さ方向又は表面方向に広範にエッチング又は浸食をする。一方、この濃度が100g/Lを越える場合には、それに見合う効果の顕著な増大はほとんど得られず、経済的観点から好ましくない。

【0024】本発明の無電解金めっき液は、必要に応じて、pH安定剤、光沢剤、潤滑剤、還元剤等の添加剤を含有することができる。pH安定剤としては、例えば、リン酸塩や、亜リン酸塩、ホウ酸塩、カルボン酸類の塩等が挙げられる。また、本発明の金めっき液のpH調整には、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化アンモニウム、硫酸、亜硫酸、塩酸、リン酸、スルファミン酸、有機スルホン酸類、ホスホン酸類、カルボン酸類等を使用することができる。本発明の無電解金めっき液には、金めっき被膜の粒子を更に緻密化し及び/又は金めっき被膜の光沢を更に向上させる目的で、光沢剤を含有させることができる。光沢剤としては、従来より金めっきに使用されている金属光沢剤が特に制限なく使用でき、例えば、タリウム、ヒ素、鉛、銅、アンチモン等が挙げられる。本発明の無電解金めっき液中に含まれる光沢剤の量は、めっき液の組成、被めっき物である金属の種類、使用される光沢剤の種類等に応じて適宜設定されるが、一般に0.01mg/Lから200mg/Lの濃度であり、好ましくは0.1mg/Lから100mg/Lである。

【0025】本発明の無電解金めっき液には、被めっき物である金属に対する潤滑性向上を目的として、潤滑剤を含有させることが出来る。このような潤滑剤としては、従来より金めっきに使用されている物質であれば、特に制限なく、各種の材料を使用することが出来る。潤滑剤としては、例えば、ポリオキシアルキレンアルキルエーテル、ポリオキシアルキレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレングリコール、脂肪酸ポリアルキレングリコール、脂肪酸ポリアルキレンソルビタン類、脂肪酸アルカノールアミドをはじめとする非イオン性界面活性剤、脂肪族カルボン酸塩、アルカンスルホン酸塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩、アルキル硫酸塩、ポリオキシアルキレンアルキルエーテル硫酸塩、アルキルリン酸塩、ポリオキシアルキレンアルキルエーテ

ルリン酸塩、およびポリオキシアルキレンアルキルフェニルエーテルリン酸塩をはじめとするアニオン性界面活性剤、アルキルアミン塩、および第4級アンモニウム塩をはじめとするカチオン系界面活性剤、アルキルベタイン、アルキルイミダゾリン誘導体、およびアルキルジエチレントリアミノ酢酸をはじめとする両性界面活性剤等が挙げられるがこれらに限定されるものではない。本発明の無電解金めっき液中に含まれる潤滑剤の量は、めっき液の組成、被めっき物である金属の種類等に応じて適宜設定されるが、一般に $1 \times 10^{-8} \text{ mol/L}$ から $1 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ の濃度であり、好ましくは $1 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$ から $1 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ である。

【0026】本発明の金めっき液に、還元剤を含有させて使用しても良い。通常、無電解金めっきに使用されている還元剤であれば、特に制限なく、各種の還元剤を使用することができる。還元剤としては、ジメチルアミンボラン、ジエチルアミンボラン等のアルキルアミンボラン類、水素化ホウ素ナトリウム、水素化ホウ素ナトリウム、水素化ホウ素リチウム等の水素化ホウ素化合物等が挙げられるがこれらに限定されるものではない。これらの還元剤は、単独で、または2種以上混合して用いることが可能である。本発明の無電解金めっき液中に含まれる還元剤の量は、めっき液の組成、被めっき物である金属の種類、望まれる金被膜の厚さ等に応じて適宜設定されるが、一般に、 0.001 mol/L から 1 mol/L の濃度であり、好ましくは 0.01 mol/L から 0.5 mol/L である。

【0027】本発明の上記無電解金めっき液は、該無電解金めっき液に、金属を表面に有する被めっき物を浸漬させて、該被めっき物上に金被膜を堆積させる無電解金めっき方法に使用可能である。本明細書において、無電解金めっきとは外部から水溶液に電気エネルギーを与えないで行う金めっき方法をいい、置換金めっきおよび自己触媒型無電解金めっき（自己触媒型化学金めっきともいう）をいう。

【0028】本発明の無電解金めっき液が自己触媒型無電解金めっき液として使用される場合には、該自己触媒型無電解金めっき液には還元剤が含まれる。この系においては、自己触媒型無電解金めっき方法の第1段階反応において、被めっき物の表面に存在する金属元素とめっき液中の金イオンとが置換反応することにより、置換金めっき被膜が形成される。このとき、前記置換金めっき方法の場合と同様に、下地金属被膜に対する密着性が非常に優れた金めっき被膜を形成させることができると共に、自己触媒型無電解金めっき液への下地金属の溶解（エッチング又は浸食）が防止されるため、自己触媒型無電解金めっき液の寿命が長くなるという効果も得られる。本発明の無電解金めっき方法、特に置換金めっき方法を、自己触媒型無電解金めっきの前処理として使用することもできる。本発明の無電解めっき方法によって

下地金属表面を完全に金で被覆した後、これに自己触媒型無電解金めっきを行なうと、下地金属のエッチング又は浸食なしに自己触媒反応を開始させることができることとなり、密着性の良好な金めっき被膜を得ることができる。又、本発明の無電解めっき方法を、自己触媒型無電解金めっきの前処理として使用することにより、自己触媒型無電解金めっき液への下地金属の溶解による汚染が防止されるので、自己触媒型無電解金めっき液の寿命が長くなるという効果も得られる。

【0029】本発明の無電解金めっき方法では、任意の金属を表面に有する被めっき物が使用される。本発明における金属とは、特に明示されない限りは、単一の金属元素から構成される金属、および複数の金属元素から構成される合金を含むものとして定義される。置換反応という点から、被めっき物の表面に存在する金属としては、金より卑な金属元素からなる金属が好ましい。また、より好ましくは、本発明における金属は、ニッケル、コバルトもしくはパラジウム金属、またはニッケル、コバルトおよびパラジウムからなる群から選択される元素の少なくとも1種を含有する合金であり、この態様における合金としては、ニッケル、コバルトおよびパラジウムからなる群から選択される少なくとも1つの元素を含有しているのであれば、本発明の目的に反しない限りは、他の任意の金属元素を含む合金が可能である。

【0030】被めっき物上の金属は、本発明の無電解金めっき方法における下地金属となる。そして、置換金めっき方法においては置換反応によって、また、自己触媒型無電解金めっき方法においては置換反応と、その後の還元反応によって、これら下地金属上に金被膜が析出され、被めっき物の表面上の下地金属の上に金被膜が形成される。本発明における被めっき物は任意の形状であることができ、例えば、平板状、曲板状のような板状物、棒状物、球状物が挙げられるがこれらに限定されるものではない。また、被めっき物は溝、穴等の微細な加工が施されたものであっても良く、例えば、プリント配線板用の基体、ICカード用の基体、ITO基板、セラミックICパッケージ用の基体などの電子工業用部品用の基体であっても良い。

【0031】上記下地金属は、被めっき物表面の一部に存在するならば、被めっき物の全面を覆っていないなくても良いし、被めっき物表面の全面が前記下地金属に覆われていても良い。また、本発明における被めっき物は、その全体が下地金属と同一の金属で形成されているものでも良いし、前記金属以外の物質、例えば、樹脂、セラミック等をベースとして、その上に前記金属を被覆して形成されたような態様でも良い。上記下地金属は、圧延等の機械的加工、電気めっき法や無電解めっき法又は気相めっき法等いかなる方法をもって形成されたものであってもよく、その厚さは特に制限されないが、例えば、 $0.1 \mu\text{m}$ あれば充分である。

【0032】本発明の無電解金めっきを行なう場合、めっき温度（液温）は、例えば50～95℃、好ましくは60～90℃で、めっき時間は1～60分、好ましくは10～30分で行なう。めっき温度が50℃以下であると、めっき被膜の析出速度が遅くなり過ぎるため生産性が悪くなり経済的でなくなり、95℃を越えるとめっき液中の成分が分解する恐れがある。本発明の金めっき液でめっき物を処理する前の工程に、めっき液中の構成成分の希釈防止を目的として、プレディップ工程を導入してもよい。ここで言うプレディップ溶液とは、上記錯化剤および／またはポリエチレンイミン、並びに任意に他の添加剤を含有し、金イオンを含有しない水溶液のことである。本発明の無電解金めっきを行なう場合、攪拌を行なうことは差し支えなく、あけ替え濾過、循環濾過を行なうこともでき、特に濾過器でめっき液を循環濾過することが好ましく、これによりめっき液の温度を均一化し、且つめっき液中のゴミ、沈澱物等を除去することができる。更に、めっき液中に空気を導入することも出来、これによりめっき液中に金コロイド粒子、或いは金粒子の発生に伴う沈澱が発生するのをより有効に防止することができ、めっき液の攪拌操作として空気攪拌を採用することにより空気導入を行なっても、また攪拌操作とは別に空気吹き込みを行なってもよい。

【0033】本発明の無電解金めっき方法によると、電気伝導性、はんだ付け性、熱圧着による接続等の物理的性質及び耐酸化性、耐薬品性に優れた金被膜を、めっき物の電気的に孤立した部位に形成できるので、該方法はプリント配線板、セラミックICパッケージ、ITO基板、ICカード等の電子工業部品として使用される複合材料の製造に適している。特に、本発明の無電解金めっき方法により製造される複合材料においては、下地金属と金被膜との密着性、および該金被膜上にはんだ付けした場合はんだ付け強度が向上されている。よって、本発明の無電解金めっき方法は、電気的に独立した微細なパターンであって、向上されたはんだ付け性を有する金被膜の形成が要求される、マイクロプロセッサ用パッケージとして普及しつつある、プリント配線板技術を用いて製造されるボールグリッドアレイ型半導体パッケージ等の製造に特に有用である。また、本発明の無電解金めっき方法により形成された複合材料について、該複合材料上の金被膜またはそれ以外の部分に、任意の金属被膜をさらに形成させるために、無電解金属めっきまたは電解金属めっき処理を行うことも可能である。以下、実施例及び比較例により、本発明を更に具体的に説明するが、本発明の範囲は、これらの実施例や比較例によって何ら制限されるものではない。

【0034】

【実施例】以下の実施例1～3、および比較例1～3に示す組成の無電解金めっき液を作成して、後述する無電解金めっき試験に供した。

実施例1

シアン化第1金カリウム：2 g/L（金イオンとして）
エチレンジアミンテトラメチレンホスホン酸：0.15モル/L
ポリエチレンイミン（分子量2000）：5 g/L
pH：7.0

実施例2

シアン化第1金カリウム：2 g/L（金イオンとして）
アミノトリメチレンホスホン酸：0.15モル/L
10 ポリエチレンイミン（分子量2000）：5 g/L
pH：7.0

実施例3

シアン化第1金カリウム：2 g/L（金イオンとして）
1-ヒドロキシエチリデン-1,1-ジホスホン酸：0.15モル/L
ポリエチレンイミン（分子量2000）：5 g/L
pH：7.0

【0035】比較例1（実施例からポリエチレンイミンを除いためっき液）

20 シアン化第1金カリウム：2 g/L（金イオンとして）
エチレンジアミンテトラメチレンホスホン酸：0.15モル/L
pH：7.0

比較例2（公知の置換金めっき液）

シアン化第1金カリウム：2 g/L（金イオンとして）
エチレンジアミン4酢酸2ナトリウム：0.32モル/L
クエン酸：0.38モル/L
リン酸：1.54モル/L

30 水酸化カリウム：1.89モル/L
pH：5.8

比較例3（公知の自己触媒型無電解めっき液）

シアン化第1金カリウム：1 g/L（金イオンとして）
シアン化カリウム：0.17モル/L
エチレンジアミン4酢酸2ナトリウム：0.013モル/L
水酸化カリウム：0.2モル/L
エタノールアミン：0.8モル/L
テトラヒドロウ酸：0.2モル/L

40 pH：10.0

【0036】無電解金めっき浴の置換反応速度（置換めっき金の析出速度）の測定方法は次の通りである。4×4 cmの銅板に公知の方法により厚さ約5 μmの無電解ニッケルめっきを施したものを試験片として、これに実施例1～3および比較例1～3の無電解金めっき液により、液温90℃で金めっきを行なった。このとき、一つのめっき液に対して、5個の試験片を浸漬し、10分を経過するごとに一個ずつ試験片を取り出して、各時点（10分～50分）での金めっき被膜の膜厚を、蛍光エックス線微小膜厚計を用いて測定し、めっき液浸漬時間

と膜厚から、各10間ごとの置換反応速度（置換めっき金の析出速度）を計算した。結果は表1に示される。

表1 置換めっき析出速度測定結果

浴種	上段：析出膜厚(μm) / 下段：析出速度(μm/min)				
	10 min.	20 min.	30 min.	40 min.	50 min.
実施例 1	0.013 0.0013	0.048 0.0024	0.055 0.0018	0.064 0.0016	0.076 0.0015
実施例 2	0.016 0.0016	0.058 0.0029	0.067 0.0023	0.079 0.0020	0.094 0.0019
実施例 3	0.011 0.0011	0.044 0.0033	0.053 0.0031	0.066 0.0021	0.083 0.0017
比較例 1	0.083 0.0083	0.126 0.0043	0.178 0.0052	0.218 0.0040	0.250 0.0082
比較例 2	0.098 0.0098	0.156 0.0058	0.200 0.0044	0.234 0.0034	0.259 0.0026
比較例 3	0.832 0.0832	0.673 0.0841	0.985 0.0812	1.286 0.0801	1.573 0.0287

【0038】表1に示されるように、ポリエチレンイミンを含有する実施例1～3のめっき液を使用した場合、試験片をめっき液に浸漬した直後の10分間で置換めっきの析出速度が最も小さく、置換反応が遅くなっていたことが明らかとなった。一方、比較例1～3では、試験片をめっき液に浸漬した直後の10分間のめっきの析出速度が最も速く、試験片を浸漬した直後から置換反応が急速に進行したことが明らかとなった。

【0039】金めっき被膜密着性の評価方法は次の通りである。直径0.5mmの円形めっき対象部を有するプリント配線板に公知の方法により厚さ約5μmの無電解ニッケルめっきを施し、これに実施例および比較例の無電解金めっき液により、液温90℃で厚さ約0.05μmの金めっきを行なった後、直径0.76mmの錫60%、鉛40%はんだボールをペーパーフェーズソルダリング法にてはんだ付けし、はんだ付けされたはんだボールに横方向に力を加えて破壊し、この時めっき被膜に剥がれを生じたか顕微鏡で観察し、剥がれを生じためっき対象部の個数を測定した。結果は表2に示される。

【0040】

【表2】

表2 金めっき皮膜密着性試験結果

浴種	めっき剥がれ発生個数
実施例 1	0/50
実施例 2	0/50
実施例 3	0/50
比較例 1	32/50
比較例 2	40/50
比較例 3	80/50

【0041】表2に示されるように、置換反応速度が遅延されていない比較例1～3のめっき液から得られた金めっき被膜の場合、試験した過半数でめっき被膜が剥がれ、下地金属が露出する不良の発生が認められた。これ

【0037】

【表1】

に対して、ポリエチレンイミンを含有する実施例1～3のめっき液から得られた金めっき被膜では、不良の発生は認められなかった。これらの結果から明らかのように、本発明による無電解金めっき液は密着性に優れた無電解金めっき被膜を形成可能であることが明らかとなった。一方、従来の技術による比較例のめっき液では、密着性の良好な無電解金めっき被膜を得ることが出来なかった。

【0042】また、実施例1のめっき液で被めっき物を処理することにより得られた複合材料について、その断面を電子顕微鏡で観察したところ、該電子顕微鏡写真である図1から明らかのように、表面の金めっき層は下地金属と良好に密着していた。これに対して、比較例1で得られためっき物について、同様の検討を行ったところ、比較例1のめっき液で被めっき物を処理することにより得られた複合材料の断面の電子顕微鏡写真である図2から明らかのように、置換金めっき層の下にある下地金属が深さ方向に対して、大きく浸食されていた。上記密着性試験および電子顕微鏡写真から明らかのように、比較例1で得られるめっき物は、下地金属の浸食により、置換金めっき層の下地金属との密着性が低下しているものと考えられ、一方で、実施例1のように本発明の無電解金めっき液を用いた場合には、下地金属の浸食が抑制されることにより、置換金めっき層の下地金属との密着性が向上されていることが考えられる。

【0043】

【発明の効果】本発明の無電解金めっき液は、ポリエチレンイミンをはじめとする特定の組成を有することにより、該めっき液を用いて被めっき物に金めっき処理を行なう際に、反応開始直後の置換反応速度を抑制することにより、被めっき物表面上の下地金属の浸食を低減させ、下地金属と析出金被膜との密着性を向上させることが可能となる。また、本発明の無電解めっき液において

は、該無電解めっき液を用いて自己触媒型無電解金めっき方法を行う場合に、該自己触媒型無電解金めっき液への下地金属の溶解を防止することにより、自己触媒型無電解金めっき液の汚染を防止し、該めっき液の寿命を長くすることも可能となる。

【図面の簡単な説明】

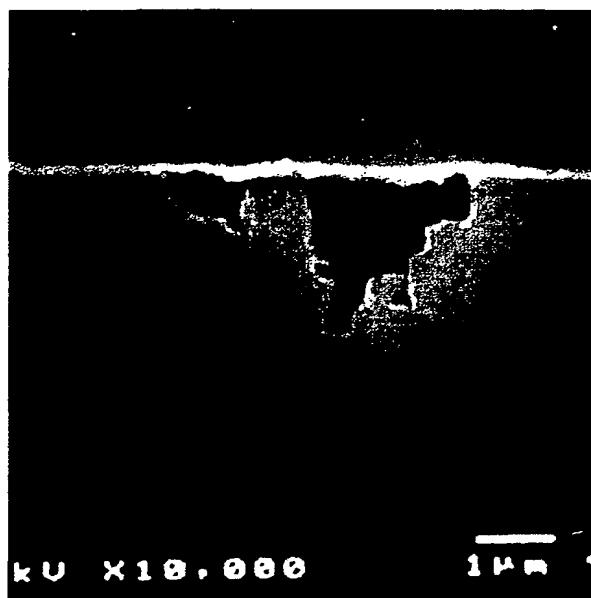
【図1】



【図1】 図1は、ポリエチレンイミンを含む本発明の無電解金めっき液で、被めっき物を処理することにより得られた複合材料の断面の電子顕微鏡写真である。

【図2】 図2は、ポリエチレンイミンを含まない比較例の無電解金めっき液で、被めっき物を処理することにより得られた複合材料の断面の電子顕微鏡写真である。

【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 滝沢 靖史

埼玉県さいたま市吉野町2丁目269番地4

日本リーロナール株式会社技術研究所内

Fターム(参考) 4K022 AA02 AA42 BA03 DA01 DA03

DB03 DB28